

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-251290

(43)Date of publication of application : 18.10.1988

(51)Int.Cl. B41M 5/26

(21)Application number : 62-084778

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.04.1987

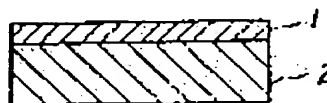
(72)Inventor : MAEDA YOSHIHIRA  
KANEKO TOSHITERU  
NAGAI SHOICHI  
ANDO HISASHI  
KATO YOSHIMI  
IKUTA ISAO  
WATANABE RYUJI

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM, METHOD FOR REGENERATION AND APPLICATION THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable the recording and erasing of information to be carried out at a high speed, by providing a recording layer consisting of a polyatomic compound existing in a single phase and in a substantially ternary or more crystalline state.

CONSTITUTION: In reference to a phase rule in thermodynamics, a ternary single phase has 2 degrees of freedom in its composition in addition to a temperature ; this means the properties that it has less possibility of phase separation than a binary compound when the composition of the single phase is fluctuated. Therefore, this properties allows a single phase composition to be realized in a relatively easy manner when a recording layer 1 is formed, acts effectively to a local fluctuation in composition occurring during repeated recordings and erasings, stabilizes the recording and erasing characteristics for keeping the single phase, and enhances the reliability. By making a crystallizing phase as a single-phase, the short-distance dispersion of bond-length order causes a rapid growth of crystallization in the crystallization from an amorphous state, and the crystallization of the same crystalline structure results in a small strain and an easy nucleation. In this manner, the erasing speed of an optical recording medium made of single phase is higher than that of a conventional medium accompanied with phase separation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-251290

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>  
B 41 M 5/26識別記号 庁内整理番号  
V-7265-2H

⑯ 公開 昭和63年(1988)10月18日

審査請求 未請求 発明の数 16 (全20頁)

⑰ 発明の名称 光記録媒体と記録・再生方法及びその応用

⑱ 特 願 昭62-84778

⑲ 出 願 昭62(1987)4月8日

⑳ 発 明 者 前 田 佳 均 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ㉑ 発 明 者 金 子 寿 輝 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ㉒ 発 明 者 永 井 正 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ㉓ 発 明 者 安 藤 寿 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ㉔ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名  
 最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

光記録媒体と記録・再生方法及びその応用

## 2. 特許請求の範囲

1. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備したことを特徴とする光記録媒体。

2. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態が実質的に三元化合物単相又は四元化合物単相のいずれか一方からなる記録層を具備したことを特徴とする光記録媒体。

3. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態が三元化合物単相又は四元化合物単

相のいずれか一方からなる記録層を具備したことを特徴とする光記録媒体。

4. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態が三元化合物を90原子%以上含む単相からなる記録層を具備したことを特徴とする光記録媒体。

5. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態がIn<sub>3</sub>SbTe<sub>3</sub>と合計で5原子%以下のAg, Sn, Cuの少なくとも1つとの単相からなる記録層を具備したことを特徴とする光記録媒体。

6. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態が実質的に三元化合物単相又は四元化合物単相からなる記録層を具備し、該

記録層上に無機酸化物、無機窒化物及び無機非  
 化物から選ばれた少なくとも1つよりなる表面  
 保護層を有することを特徴とする光記録媒体。

7. 特許請求の範囲第6項において、前記表面保  
 護層としてガラス板を用いたことを特徴とする  
 光記録媒体。

8. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状  
 態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化  
 する記録層を有機樹脂基板上に有する光記録媒  
 体において、前記結晶状態が実質的に三元化合  
 物単相又は四元化合物単相からなる記録層を具  
 備し、該記録層と前記基板との間に熱遮蔽層を  
 有することを特徴とする光記録媒体。

9. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状  
 態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化  
 する記録層を基板上に有する光記録媒体におい  
 て、前記結晶状態が実質的に三元化合物単相又  
 は四元化合物単相からなる記録層を具備した二  
 組のガラス基板を該記録層を対向させ且つ熱遮  
 蔽層を間に介して接触させた構造を有すること

を特徴とする光記録媒体。

10. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状  
 態とアモルファス状態との間を相変化する記録  
 層を基板上に有し該記録層の上方から前記電磁  
 エネルギーが与えられる光記録媒体において、  
 前記結晶状態が実質的に三元化合物単相又は四  
 元化合物単相からなる記録層を具備し、且つ該  
 記録層と接する前記基板表面に空気を封入した  
 密閉空間を有することを特徴とする光記録媒体。

11. 結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的  
 に相変化し結晶状態が実質的に三元以上の多元  
 化合物単相からなる記録層を設けること、該記  
 録層の所望部分に局部的に電磁エネルギーを加  
 えることによつて該エネルギーが加えられた部  
 分を相変化させて情報を記録すること、前記相  
 変化させた部分の状態を検出することによつて  
 該部分に記録した情報を再生すること、の各段  
 階を含むことを特徴とする光記録・再生方法。

12. 結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的  
 に相変化し結晶状態が実質的に三元以上の多元

化合物単相からなる記録層を設けること、該記  
 録層の所望部分に局部的に電磁エネルギーを加  
 えることによつて該エネルギーが加えられた部  
 分を結晶状態からアモルファス状態に相変化さ  
 せて情報を記録すること、前記相変化させた部  
 分の状態を検出することによつて該部分に記録  
 した情報を再生すること、の各段階を含むこと  
 を特徴とする光記録・再生方法。

13. 特許請求の範囲第12項において、前記相変  
 化させた部分の状態を光学的性質の差として検  
 出することを特徴とする光記録・再生方法。

14. 特許請求の範囲第13項において、前記光学  
 的性質として反射率、透過率、吸収率、放射率、  
 カー回転角のいずれかを検出することを特徴と  
 する光記録・再生方法。

15. 結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的  
 に相変化し結晶状態が実質的に三元以上の多元  
 化合物単相からなる記録層を設けること、該記  
 録層の所望部分に局部的に電磁エネルギーを加  
 えることによつて該エネルギーが加えられた部

分を相変化させて情報を記録すること、前記相  
 変化させた部分の状態を検出することによつて  
 該部分に記録した情報を再生すること、少なく  
 とも前記相変化した部分の少なくとも一部に電  
 磁エネルギーを加えることによつて該エネルギ  
 ーが加えられた部分を再び相変化させて元の状  
 態に戻し情報を消去すること、の各段階を含む  
 ことを特徴とする光記録・再生・消去方法。

16. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状  
 態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化  
 し結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単  
 相からなる記録層をトラック溝を有する基板の  
 該トラック溝を含む表面に設けたことを特徴と  
 する光カード。

17. トラック溝を有する基板の該トラック溝を含  
 む表面に熱遮蔽層を有し、該熱遮蔽層の上に電  
 磁エネルギーを与えることによつて結晶状態と  
 アモルファス状態との間を可逆的に相変化し結  
 晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相か  
 らなる記録層を有し、該記録層上に表面保護層

を有することを特徴とする光カード。

18. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化し結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層をトラック溝を有する可換性テープの該トラック溝を含む表面に設けたことを特徴とするオーディオデジタルテープ。

19. 電磁エネルギーを与えることによつて結晶状態とアモルファス状態との間を可逆的に相変化し結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層をトラック溝を有する円板の該トラック溝を含む表面に具備したことを特徴とする光ヘッド。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は光、熱を用いて光学的に情報を記録・再生・消去することができる書き換え可能な光記録媒体、該光記録媒体に情報を記録し再生する方法及び記録した情報を消去する方法に関する。本発明は又、該光記録媒体の性質を利用した物品に

化型に属する記録媒体としては、カルコゲナイド系の物質の組成物や低級酸化物の薄膜を用いたものが提案されている。例えば、特公昭47-26897号公報参照。

相変化型の記録媒体には、非晶質と結晶との間の相変化或は結晶と結晶との間の相変化を利用するものがある。前者は主としてカルコゲナイド系物質であり、前記特公昭47-26897号に記載されたもののほか、特開昭60-253034号に記載のテルル化合物等が知られている。後者は特開昭60-46339号に記載のCu-Ag-Ni合金やIn-Sb合金等が知られている。これらの記録媒体は、いずれも二つの構造状態を可逆的に状態変化させることで記録と消去を行なう。非晶質と結晶間の相変化型では非晶質状態を記録、結晶状態を未記録状態に対応させて記録・消去が行なわれている。

#### 〔発明が解決しようとする問題点〕

光記録媒体に要求される主要な性質の一つとして、記録、消去の高速化がある。

従来の書き換え可能な相変化型記録媒体は、非

図する。

#### 〔従来の技術〕

近年になつて、高速度で、所望の部分に、高密度で情報を記録することができる情報記録媒体についての研究開発が盛んに行なわれている。そして、レーザ光スポットの照射による情報の記録・再生が可能で、かつレーザ光を用いて記録された情報を消去し、新しい情報に書き換えうる光記録媒体が見出されている。

従来の光記録媒体を例えば、日経エレクトロニクス1982年1月4日号の第86頁以降に「画像ファイルに使われ出した光ディスクメモリ」と題して記載されているように、レーザ光を用いて媒体を $1.5\mu\text{m}\phi$ スポットで加熱し、スポットにどのような物理的変化を生じさせて情報の記録を行なうようにしているかに着目して分類すると、ピット形成型、泡あるいは凹凸形成型、光磁気型、相変化型等の各種型式の記録媒体に分類できる。

前記した型式の記録媒体の中で相変化型に属するものは書き換えが可能である。現在までに相変

品質（以下、アモルファスとも云う）と結晶との間を相変化する記録媒体或は結晶と結晶との間を相変化する記録媒体のいずれにおいても、消去速度が遅いという問題点があつた。

本発明の目的は、情報の記録及び消去を高速で行うことができる書き換え可能なアモルファス-結晶間相変化型の光記録媒体を提供するにある。

本発明の他の目的は、かかるアモルファス-結晶間相変化型の光記録媒体に情報を高速記録する方法及び記録した情報を高速消去する方法を提供するにある。

本発明の更に他の目的は、かかるアモルファス-結晶間相変化型の光記録媒体を応用した物品を提供することにある。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明は、アモルファスと結晶との間を可逆的に相変化する記録層を具備する光記録媒体において、前記結晶状態が実質的に三元以上の多元化合物単相からなる記録層を具備したことにある。

高速で記録及び消去ができるという本発明の目

的は、結晶状態が三元化合物単相又は四元化合物単相からなる記録層を具備した記録媒体において、実際に達成された。

ここで三元化合物或は四元化合物とは、X線回折のブラッグ回折角から一義的に決まる結晶構造を有するものを意味する。

本発明の光記録媒体において、記録層の結晶状態は、必ずしも三元以上の多元化合物単相のみからなるものでなくてもよい。三元以上の多元化合物を主成分とする単相であればよく、従つて、実質的に三元以上の多元化合物単相であればよい。記録層は、三元以上の多元化合物を構成する成分組成に配合した原料を用い、スパッタリング、蒸着、塗布、めつき等の任意の薄膜製造手段によつて形成することができる。このときに原料の成分組成が所定の多元化合物を作り得る組成からずれていると、ずれた成分を含む単相となるが、この場合でも勿論使用可能である。但し、実際には多元化合物が90原子%以上を占め、90原子%を下まわらないようにすべきである。

た構造として使用できる。基板としては、ガラス基板、アルミニウムの如き金属基板、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレートなどの有機樹脂基板等を用いることができる。

第1図は、本発明の光記録媒体の一例であり、記録層1を基板2上に設けた構造を示している。記録層1の厚さは、50~200nmの範囲が望ましく、この範囲であれば相変化させるときに熱伝導の影響を無視することができる。電磁エネルギーは、基板側又は記録層側のどちら側から加えてもよい。

第2図は、記録層上に表面保護層3を設けたものである。表面保護層としては、耐食性或は耐摩耗性がすぐれたセラミックスを用いることが望ましく、その厚さは100~500nm特に100~200nmの範囲が望ましい。表面保護層に使用するのに好適なセラミックスとしては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等の無機酸化物、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{ZrN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{TiN}$ 等の窒化物或は $\text{Si}_3\text{F}$ 等の弗化物がある。

記録層は又、多元化合物単相の結晶構造が実質的に維持される範囲内において、化合物を形成する成分以外の他の成分を含むことができる。このようにすることにより、化合物の結晶化温度、熔融温度をコントロールし、記録及び消去の感度を高めることができる。 $\text{InSbTe}$ よりなる三元化合物単相を用いる場合には、銀、錫、銅から選ばれた少なくとも1つを含むことにより、三元化合物の融点を下げ、記録及び消去の感度を更に高めることができる。この $\text{InSbTe}$ の場合の銀(Ag)、錫(Sn)、銅(Cu)の含有量は、合計で5原子%以下とすることが望ましい。Ag、Sn、Cuの含有量が合計で5原子%以下であれば、これら成分が結晶の中に固溶し三元化合物単相の結晶状態が維持できる。しかし、Ag、Sn、Cuの含有量が多くなり、合計で10原子%を超えたりすると、別の化合物ができ、相分離が生じて単相でなくなる。

#### (イ)光記録媒体の構成：

本発明の光記録媒体は、基板上に記録層を設け

第3図は、基板と記録層の間に熱遮蔽層4を設けたものである。この熱遮蔽層は、基板材料として有機樹脂を用いるときに設けると有効である。熱遮蔽層の材料としては、先に述べた表面保護層の材料を使用することができる。厚さも100~200nmの範囲であれば十分に熱遮蔽効果を発揮する。

第4図は、記録層を基板1とガラス板5でサンドイッチした構造を示している。このようにすることによつて記録層の面精度を高め、凹凸の非常に少ない滑らかな面とすることができる。

第5図は、基板2の表面にくぼみを設けて、その上に記録層1を形成したものである。基板2と記録層1とによつて形成された空間6には、空気を封入する。空気は熱伝導性が非常に悪いので、電磁エネルギーのスポットを記録層に加えたときに基板を通して熱を逃げにくくすることができる。これにより記録層の所定の部分を局所的に加熱し相変化させることができるようになり、記録速度及び消去速度をより一層速めることができる。な

お、第5図の構造の場合には、電磁エネルギーは、ガラス板5の上方から加える必要がある。

第6図は、基板2上に記録層1を設けたものを二つ準備し、記録層側を対向させ、界面に熱遮蔽層を挟んで接触させたものである。この場合、記録層1には透明のガラス基板を用いるのがよい。このようにすることによって、両面から記録することが可能となる。

#### (ロ)記録・再生・消去方法

本発明における情報の記録は、記録層の所望部分に局部的に電磁エネルギーを加え、該電磁エネルギーが加えられた部分を相変化させることによってなされる。アモルファス状態及び結晶状態のどちら側で記録させるかは任意である。いずれにしろ、アモルファス状態と結晶状態のどちらか一方で記録し、他方で消去することになる。

本発明の具体的実施例では、結晶状態にして消去し、アモルファス状態にして記録することにより、高速記録及び高速消去を達成した。従って、結晶状態の記録層に電磁エネルギーのスポットを

加えてアモルファス状態に相変化させて記録し、消去時にはアモルファス状態から結晶状態に相変化させて元の状態に戻し消去することが望ましい。

情報の再生は、相変化させて記録した部分の状態を検出することによって行うことができる。実際には、光学的変化としてとらえることによって行うことができる。

本発明の光記録媒体における記録層は、相変化することによって光学的性質が局部的に変化する。たとえば反射率、透過率、吸収率、放射率、カーン角などが変化する。従って、これらのいずれかを検出することによって情報を再生することが可能である。

電磁エネルギーとしては、光エネルギー、電子エネルギーなどを用いることができる。光エネルギーとしては、レーザビーム、キセノンランプなどを用いることができる。

#### (ハ)応用

本発明の光記録媒体は、トラック溝を有する円板上に記録層を設けることによって光ディスクと

して使用できる。このほかに光カード或はオーディオ機器のデジタルテープとしても使用することができる。

光カードは、トラック溝を有する基板の該トラック溝を含む表面に記録層を設けることによって構成される。第7図は、光カードの好適な構成例を示している。基板2上に熱遮蔽層4を設けてその上に記録層1を形成し、記録層1の表面を表面保護層3により保護した構造である。

オーディオデジタルテープは、トラック溝を有する可換性有機樹脂テープの該トラック溝を含む表面に記録層を形成することによって構成される。記録層の表面を更に保護層で保護することは望ましい。

さて、光記録媒体に要求される性質としては、高速記録及び高速消去のほかに、耐湿耐酸化性、生産性、高S/Nなどがある。更にアモルファス状態と結晶状態との間の相変化をくり返したときに常に同じ状態が得られ、しかもその状態が長く放置していても変化しないことが要求される。こ

の最後に述べた性質は、書き換え可能の光記録媒体においては、きわめて重要である。

従来の光記録媒体は、アモルファス-結晶間相変化型或は結晶-結晶間相変化型のいずれも、消去速度の点で不十分であつた。たとえばカルコゲナイド系材料では、記録時間が0.2 $\mu$ sと実用化レベルにあるものの消去速度が5 $\mu$ s以下と非常に遅いのが現状である。

更にTe系材料では、空気中の水分によって記録材料が酸化され易いという問題もある。

本発明の光記録媒体は、記録速度および消去速度が共に速いだけでなく、そのほかの性質をも高度に具備するものである。

次に、結晶状態が三元化合物単相の場合を例にとつて、本発明の作用を説明する。

#### (作用)

熱力学における相律は、成分C、相P、自由度fとすると定圧下(例えば大気圧下)では

$$f = C - P + 1$$

で与えられる。三元系単相ではC=3、P=1な

ので自由度  $f = 3$  となる。同様に二元系単相では  $f = 2$  である。自由度  $f$  は可変な熱力学量の数であり三元系単相では温度以外に組成に2自由度がある。従つて三元系単相は二元系単相に比べて組成に対して1自由度多い。このことは三元系では二元系に比べて単相の組成変動に対して相分離(多相化)が起こり難い性質があることを示す。従つて蒸着法やスパッタリング法による記録層の形成の際に、従来高度な組成制御を行ない目標とする組成を形成していたのに対し、三元系単相では比較的容易に単相組成を実現することが可能となる。これは光記録媒体の生産性を著しく増大させる効果がある。このことは更に記録および消去の繰り返しの際に起こる組成の局部的変動に対しても効果的に働き、単相が保存されるため記録消去特性が安定で信頼性が向上する。まだ記録消去の繰り返しが安定であり、繰り返し可能回数が増加する。非晶質からの結晶化は多くの場合、核生成、相分離や構造緩和など複雑な過程から成る。相分離による構造変化には、原子の長距離の拡散

が必要であるから拡散距離の長いもの、拡散速度(拡散定数)の小さいものは結晶化速度が小さい。また相分離によつて結晶構造の著しく違った多相が核生成するには、界面歪のための非常に長時間かかる。しかしながら、結晶化相を単相にすることで上記の長距離拡散が必要でなくなり、結合長オーダーの短距離拡散で迅速に結晶化が進行する。また同一の結晶構造が結晶化するので歪が小さく、核生成も容易になる。以上の物理的要因のために単相によつて構成された光記録媒体の消去速度は従来の相分離を伴うものに比べ大きい。

更に単相における非晶質-結晶間相変化ではそれに伴う体積変化が相分離を伴う多相にくらべて少ない。これは結晶状態が多相のものは相間の不整合のため余分の体積を内含しているのに比べ、単相では整合しているためである。従つて記録消去の繰り返して起こる体積変化による材料の疲労が少ない。そのため単相では多相に比べて繰り返し特性が向上する。

また単相の結晶状態(消去)では上記のように

結晶粒界の歪エネルギーが小さい、しかし多相ではそれは非常に大きい。粒界の歪エネルギーは粒界エネルギーとして測定されるが、冶金学における結晶の粗大化速度についての知見によると結晶粒の平均直径を  $D$  とすると粗大化速度  $\frac{dD}{dt}$  は粒界エネルギー  $\gamma$  と次式の関係がある。

$$\frac{dD}{dt} = k \cdot \frac{\gamma}{D}$$

$k$ : 定数

従つて  $\gamma$  が大きい程、粗大化速度は大きい。したがつて多相で粒界が構成されている方が結晶の粗大化が大きく、単相の方が小さい。このことは結晶相が単相で構成されている方が記録消去の熱的サイクルに対して結晶粒の粗大化とそれによる  $S/N$  比の低下が起こり難いことを示している。

上述したように従来の材料は諸特性を向上させるために化合物の定比重性(ストイキロメトリ)を考慮せずに添加元素を加えた原子同志の化学結合的相関が明白でない混合相である。本発明はこ

うした混合相(多相)が光記録媒体の諸特性を総合的に解決するものでなく、化学的定比重性の化合物で記録層を形成することと特徴とする光学記録媒体である。一般にカルコゲナイド系化合物は共有結合性固体である。ここで共有結合性固体とは、原子同志の結合が共有結合形式からなるものが大半であるような固体をいう。定量的には例えば  $LCAO$  法(又は原子軌道法)による共有結合度  $\alpha_c$  が 0.5 以上のものである(W.A.ハリソン著; 固体の電子構造と物性, 小島忠宜, 小島和子, 山田栄三郎訳, 現代工学社刊 p. 117 参照)。こうした共有結合性固体からなる三元化合物を記録層として設けると著しく耐湿性および耐酸化性が向上する。これは、上記三元化合物が化学的定比組成またはそれに非常に近いため共有結合が飽和しているので、余分な価電子密度が小さく外部からの酸素原子や水分子との間に結合を作らない、つまり酸化および水和(水酸化)しないためである。また一般に定比化合物は高い熱力学安定状態にあるために酸化および水和分解しないの



で導性のある単体元素が遊離し難い。

以上のように記録層が消去時に三元化合物単相であるようにした光記録媒体は、三元、化合物、単相という記録層の物理化学的特徴によつて効果的にその特性が従来材料の問題点を解決し、さらに向上することがわかる。またこれら三元、化合物、単相という記録層の物理化学的特徴はそれぞれ独立の要因として光記録媒体の諸特性を向上させるものでなく、複合的に働き相乗的な効果をもたらすことが明らかになった。このような考えは、四元化合物単相或はそれ以上の多元化合物単相にも当てはまるものである。

三元化合物としては次のものが適用可能である。

$Au_2SeTe$	$AgGaTe_2$	$BaSb_2Zn$
$(AuSb)_2Te_3$	$Ag_2GeTe_3$	$Bi_2Ge_3Te_6$
$AuAgTe_4$	$AgIn_2Te_4$	$Bi_4GeTe_7$
$Ag_2SnSe_3$	$AgGaSe_2$	$Bi_4PbTe_7$
$AgSnSe_2$	$AgSbSe_2$	$BiPb_4Te_8$
$Ag_2AuTe_2$	$Ag_2GaSe_2$	$Bi_2Pb_2Se_5$
$AgSbTe_2$	$BaSb_2Se_4$	$Bi_4TeS_2$

$CuGaSe_2$	$AgGaSe_2$
$CuGaTe_2$	$AgGaSe_2$
$CuInS_2$	$AgGaTe_2$
$CuInSe_2$	$MgSiP_2$
$CuInTe_2$	$MgSiAs_2$
$AgInS_2$	$MgSiSb_2$
$AgInSe_2$	$MgGeAs_2$
$AgInTe_2$	$MgGeSb_2$
$MgSnP_2$	$ZnSiP_2$
$MgSnAs_2$	$ZnSiAs_2$
$MgSnSb_2$	$ZnSiSb_2$
$ZnGeP_2$	$CdSiP_2$
$ZnGeAs_2$	$CdSiAs_2$
$ZnGeSb_2$	$CdSiSb_2$
$ZnSnP_2$	$CdGeP_2$
$ZnSnAs_2$	$CdGeAs_2$
$ZnSnSb_2$	$CdGeSb_2$
$CdSnP_2$	
$CdSnAs_2$	

結晶状態が四元化合物単相であるものとしては

$AgBiTe_2$	$Ba_2SnSe_4$	$BiGa_2Se_4$
$CuIn_2Te_3$	$Ga_4GeSe_8$	$Bi_2SeTe_2$
$CuInTe_2$	$GaGeSe_3$	$As_2InSe_3$
$Cu_2SbSe_4$	$GaSe_2Ag_2$	$AsI_2Se_2$
$CuAgSe$	$Ga_2PbSe_4$	$I_2_4SnSe$
$Cr_2P_2Se_8$	$GePtSe$	$AsGeSe$
$CuCu_2Se_3$	$ZnIn_2Te_3$	$AuCuTe_4$
$In_2MnTe_4$	$BiI_2Te_2$	$Bi_2PbTe_4$
$In_2SbTe_2$	$CdIn_2Te_4$	$Bi_2PbSe_4$
$Mg_2As_2Se_5$	$CdGa_2Se_4$	$Cu_2SnTe_3$
$MnGa_2Se_4$	$Cd_4GeSe_8$	$Cu_2GeTe_3$
$NiSeTe$	$CdIn_2Se_4$	
$Pb_2SbTe_4$	$CdI_2Sb$	
$Pd_2In_2Sb_2$	$I_2_2Sn_2Se_5$	
$Sb_2SeTe_4$	$I_2_2SnSe_3$	
$Sb_2SnTe_4$	$I_2_2SnSe_2$	
$CuA_2S_2$	$I_2Cu_2Se_2$	
$CuA_2Se_2$	$AgA_2S_2$	
$CuA_2Te_2$	$AgA_2Se_2$	
$CuGaS_2$	$AgA_2Te_2$	

以下のものがあり、いずれも適用可能である。

$(Cu, Hg)_{12}Sb_4Se_{13}$	$(Ni, Pd)_2SbTe$
$Pd(Sb, Bi)Te$	$CuPbBiSe_3$
$CuCd_2GeSe_4$	$(Cu, Ge)CdSe_3$
$CuCd_2InSe_4$	$CuA_2_4InSe_4$
$CuCdSiSe_4$	$CrCuSnSe_4$
$CuCoGeSe_4$	$Cu_2CoSnSe_4$
$CuZn_2GaSe_4$	$Cu_2FeGeSe_4$
$Cu_2FeSiSe_4$	$Cu_2FeSnSe_{3.5-4}$
$Cu_2MnGeSe_4$	$CuMnSiSe_4$
$CuMnSnSe_4$	$Cu_2HgSiSe_4$
$Cu_2NiGeSe_4$	$Cu_2FeI_2_2Se_4$
$Cu_2I_2_2FeSe_4$	$CuZn_2InSe_4$
$Cu_2ZnSiSe_4$	$Ge_2InAsSe_3$
$AgA_2_4InSe_4$	$PbBi_2(Se, Te)_4$
$A_2Na_2SiTe_4$	$CuCd_2GaTe_4$
$CuCd_2InTe_4$	$AgCd_2InTe_4$
$CuZn_2GaTe_4$	$Cu_2FeI_2_2Te_4$
$CuZn_2InTe_4$	$PdBi_2(Se, Te)_4$
	$AgIn_2_4_4Te_4$

(実施例)

## 実施例 1

記録媒体としての機能を確認するため、蒸着膜を作製した。光記録媒体の構成は第2図に示すものであり、基板側の上方からレーザービームを入射させた。基板としては厚さ1.2mmの石英ガラス、硬質ガラス及びポリカーボネイト(PC)樹脂円板を用いた。保護層としては $\text{SiO}_2$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiN}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiN}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{GeN}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{SiC}$ などの無機物層をRFスパッタ法により形成した。保護層の膜厚は記録層通過光の干渉条件により100~500nmに設定した。以下に作製した三元単相化合物膜の目標組成を示す。

$\text{Bi}_2\text{SeTe}_3$	$\text{Ga}_2\text{GeSe}_3$
$\text{Sb}_2\text{SeTe}_3$	$\text{GeGeSe}_3$
$\text{Au}_2\text{SeTe}$	$\text{AgGaSe}_3$
$(\text{AuSb})_2\text{Te}_3$	$\text{Ag}_2\text{GaSe}_3$
$\text{Ge}_2\text{SeTe}$	$\text{In}_2\text{SbTe}_3$
$\text{Bi}_2\text{GeTe}_7$	
$\text{AgInTe}_3$	

第 1 表

	蒸 着 法		分析結果
	蒸着元	蒸着源	
従来法	一元	三元単相化合物	×
	二元	二元合金 : 単体元素	×
	三元	単体三元系	×
本発明	二元	二元化合物 : 二元化合物	○

一元蒸着法は目的組成の母合金をあらかじめ作製しておき、この母合金を用いて蒸着する方法である。二元蒸着法は三元単相化合物組成の二元系の母合金を作製しておき、この二元合金と単体元素の組合せで蒸着する方法である。また、三元蒸着法は三元単相化合物組成のそれぞれの元素を個々に三元で蒸着する方法である。一方、本発明の蒸着法は従来法と同じく二元ではあるが、従来法との大きな違いは従来法では二元合金と単体元素

$\text{AgInSe}_3$   
 $\text{Ag}_2\text{GeTe}_3$   
 $\text{CuInTe}_3$   
 $\text{CuInTe}_3$   
 $\text{Cu}_2\text{GeTe}_3$   
 $\text{Cu}_2\text{SnTe}_3$   
 $\text{Cu}_3\text{SbSe}_3$   
 $\text{AgInSe}_3$

三元単相化合物の蒸着法としては第1表に示したように、従来法として一元、二元、三元蒸着法がある。

の組合せであるのに対して、本発明では二元化合物同志の組合せによる蒸着法である。第1表はそれぞれの蒸着法で三元単相化合物組成を目標に膜を作製し、その膜を分析し、分析結果を評価したものである。×印は目標組成より大巾にずれたものを示し、○印はほぼ目標組成に近いものを示す。第1表より従来法ではすべての方法で×印であるが、本発明では良好な結果が得られた。これは前記した三元単相化合物組成そのものの個々元素が種々異なる蒸気圧をもつため従来法では蒸着速度をコントロールするのが困難なためである。特にセレン、テルルの蒸着速度は不安定であり、目標組成を得るには数10回蒸着をくりかえし行なわなければならない。生産性の点で大きな問題になる。一方、本発明の蒸着法は化合物同志であるため、化合物は非常に安定で結合力が大なため、目標組成を得るには1回の蒸着ですみ、生産性は従来法とは比較にならない程良好である。

## 実施例 2

第2表は1例として三元単相化合物である

CuInTe<sub>2</sub> を従来法及び本発明のそれぞれの蒸着法で膜を作製し分析した結果を示す。従来法の一元によるCu<sub>48</sub>In<sub>48</sub>Te<sub>50</sub>(原子%)の溶解はシリコンツト炉により合金化しこれを蒸着源とした。二元の場合はCu<sub>50</sub>In<sub>50</sub>を上記したシリコンツト炉で合金化し、これとTeの組合せでそれぞれの蒸着速度をあらかじめ測定しておき、CuIn:Te=1:1の割合で蒸着した。また、三元の場合はCu, In, Teの三元系を用い、それぞれの元素の蒸着速度の測定からCu:In:Te=1:1:2の割合で蒸着した。一方、本発明ではInTe, CuTeの二元化合物をシリコンツト炉で溶解し、化合物としこれを粉砕し粉末としたものを蒸着源とし三元単相化合物膜を作製した。各蒸着源をタングステンおよびモリブデンボートに乗せ、蒸着装置容器内を5×10<sup>-6</sup>Torrの真空度まで排気後蒸着して膜厚80~120nmの蒸着膜を基板上に形成し、この膜をICP分析を行なった。第2表の分析値から明確なように、従来法では目標組成が得られないが、本発明のInTe,

CuTe二元化合物を同時に蒸着した膜の組成はほぼ目標組成に近かった。なお、本発明においては蒸着装置として二元抵抗加熱蒸着装置を用いた。

第2表

CuInTe<sub>2</sub> (Cu<sub>48</sub>In<sub>48</sub>Te<sub>50</sub>原子%)

	蒸着法		分析値(原子%)		
	蒸着元	蒸着原料	Cu	In	Te
従来法	一元	Cu <sub>48</sub> In <sub>48</sub> Te <sub>50</sub>	5.2	10.2	84.6
	二元	CuIn:Te 1:1	7.0	14.5	78.5
	三元	Cu:In:Te 1:1:2	9.8	8.0	82.2
本発明	二元	InTe:CuTe 1:1	23.2	26.4	50.4

## 実施例3

第3表は1例として三元単相化合物であるIn<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>を従来法及び本発明のそれぞれの蒸着法で膜を作製し分析した結果を示す。作製条件は実施例2と同じである。分析結果から、実施例

2と同様に本発明による蒸着法が目標組成を得る方法としてすぐれていることが明確である。

第3表

In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub> (In<sub>50</sub>Sb<sub>17</sub>Te<sub>33</sub>原子%)

	蒸着法		分析値(原子%)		
	蒸着元	蒸着原料	In	Sb	Te
従来法	一元	In <sub>50</sub> Sb <sub>17</sub> Te <sub>33</sub>	20.2	34.8	45.0
	二元	SbTe:In 1:1	34.5	12.5	53.0
	三元	In:Sb:Te 2:1:1	42.5	27.5	30.0
本発明	二元	InSb:InTe 1:2	48.2	16.6	35.3

In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>の光学特性を第8図(a),(b)に示す。第8図(a)は上述のように成膜し、保護膜としてSiO<sub>2</sub>を100nmの厚さで成膜した光記録媒体の分光特性で、第8図(b)はこの媒体を350℃まで加熱、5分間保持した後冷却した光記録媒体の分光特性である。半導体レーザ

波長である830nmでは、熱処理によつて反射率は34%から40%へ上昇し、透過率は8%から1%へ低下している。これはアモルファスから結晶への相変態に伴ない光学特性が大きく変化していることを示している。第9図は加熱に伴ない動的反射率変化の測定結果である。188℃において反射率は急激に上昇する。これによつて本光記録媒体では高速消去が可能であることが予測される。蒸着法によつて作製したこの薄膜を組成分析した結果、In<sub>51</sub>Sb<sub>17</sub>Te<sub>32</sub>(原子%)であり、In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>の三元化合物単相が生成していると考えられる。InTe-InSbの擬二元系状態図によれば、In<sub>3</sub>SbTe<sub>2</sub>の準安定状態での融点は568℃であり、融点直下まで単相である。従つて記録時には単一の融点以上に加熱し急冷することによりアモルファス化する。この時、単相化合物であれば融点はほぼ単一であるため、一定温度で溶けるため高速記録が可能である。更に融点直下まで三元化合物単相として加熱することができるため、消去時には結晶化温度から融点直下まで加熱し、

二相分離させることなくアモルファスから結晶への相変態を起こさせることができる。結晶化温度は第9図から188℃であるから、380℃の過熱度が得られる。また二相分離しないため、長範囲拡散が必要でなくなり、従って高速消去が可能となる。

#### 実施例4

透明ガラス基板またはポリカーボネート基板上にIn-Te-Sb膜を膜厚100nmにDCマグネトロン型スパッタリング法により成膜した。スパッタターゲットはAr雰囲気中で溶解して作製した。スパッタリング条件は基板水冷、出力100W、初期真空度 $8.5 \times 10^{-6}$ Pa、Ar分圧20mTorrである。成膜したIn-Te-Sb膜を分析した結果 $\text{In}_{48}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{31}$  (原子%)であり、ほぼ蒸着と同様の組成の化合物が得られた。従って分光特性、結晶化温度もほぼ同様で蒸着膜との再現性が得られた。第10図は、上記スパッタ膜に実施例1と同様に $\text{SiO}_2$ 膜を100nm厚さで成膜した光記録媒体の記録、消去特性を回

転試験によつて検討した図である。初期状態はアモルファス状態である。レーザ出力を2mWから4mWそして更に6mWに増加させると、反射率比も増加してくる。これはアモルファスから結晶への相変態に起因した反射率の増加である。更にレーザ出力を増し、7mW以上にすると記録が開始し、反射率は減少し始める。第11図(a)、(b)は本光記録媒体の記録、消去繰り返し試験の結果である。まず初期化として10回の記録、消去を繰り返すことによつて記録媒体を安定させた後、 $10^6$ 回の繰り返し試験を行った結果である。記録条件はレーザ出力が13mWでパルス幅が $0.02 \mu\text{s}$ である。又消去条件は8mWで $0.03 \mu\text{s}$ である。なおこの繰り返し試験における平均変調度は18%であつた。従つて、この光記録媒体によつて $0.03 \mu\text{s}$ でのオーバーライト、すなわち $0.03 \mu\text{s}$ で前の情報を消去し、更に同様の速度で記録することが可能である。本実験での変調度は18%とまだ小さいが、これは記録層、保護層の膜厚および保護膜材料の最適

化によつて25%程度まで高めることができる。第12図は本光記録媒体の特性マップを示す。本光記録媒体は三元単相化合物を用いて、その融点の直上で記録し、直下で消去するため、高速記録、消去が可能である。更に本媒体は消去領域が広いのが特徴である。また膜破壊領域は存在するが、長パルス側にある。従つて高いレーザ出力を照射しても膜破壊はしにくいため、高出力レーザの出現により更に高速での記録消去も実現可能である。

#### 実施例5

第13図はIn-Te-Sb系を記録層に用いた光記録媒体において、結晶化時に(111) $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 単相が析出する組成 $\text{In}_{50}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{35}$ 、

(112)化合物が二相析出する組成

$\text{In}_{17}\text{Sb}_{45}\text{Te}_{38}$ 、(113)Te単相が析出する組成 $\text{In}_{20}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{65}$ のそれぞれについて静止状態における記録試験の結果である。記録条件はレーザ出力12mWで徐々にパルス幅を長くしていった。初期状態は成膜したままの状態であモルファスと同定された。各組成についてまず結晶化によつて

反射率は上昇し始め、更にパルス幅を長くすると、部分的に融点を越えて溶解し始め、記録状態となり反射率は低下する。三つの組成を比較すると111 $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 単相の析出する組成が消去、記録とも最も速く、化合物が二相析出する組成が次に速く、Teが単独で析出する組成は最も遅くなる。従つて化合物単相領域が最も記録、消去特性が良いことがわかる。

#### 実施例6

第4表はそれぞれの組成の耐久性試験の結果を示す。試験は温度条件40℃、湿度90%で10日間保持した。試料としてガラス基板上に記録層を100nm形成し、保護膜として $\text{SiO}_2$ を100nm厚さに形成した光記録媒体に12mW、 $0.5 \mu\text{s}$ でパルス記録したものをを用いた。その結果、 $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 単相組成と $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{In}_2\text{Te}_3$ の化合物二相組成(但し $\text{In}_3\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 量は80%)では試験の結果変化が無かつた。一方 $\text{In}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$ の生成する組成では記録層が変質し、透過率が高くなつており、記録信号も顕微鏡観察の結果、不明瞭

になっていた。この原因としてTeの $\text{TeO}_x$ への変化が考えられる。Teは安定な化合物として存在する場合は2価の結合が飽和しており、酸化雰囲気中でも酸化することはないが、Teが単体で析出すると室温でもアモルファスから結晶へ相変化したたり、 $\text{TeO}_x$ に酸化されたりして記録媒体としての安定性に欠ける。従つて記録層において結晶化時に単体元素が析出しないような組成範囲を用いることが重要である。

第4表

X線による結晶相 同定結果	耐久試験 (恒温、恒湿テスト10日間、40℃、90%)
$\text{In}_2\text{SbTe}_2$ 単相組成	変化なし
$\text{In}_2\text{SbTe}_2 + \text{In}_2\text{Te}_3$ ( $\text{In}_2\text{SbTe}_2$ 80%)	変化なし
$\text{In}_2\text{Te}_3 + \text{Te}$	変化大

## 実施例7

第14図、第15図は記録、消去を繰り返した時の変調度と平均結晶粒径の関係を示す。

蒸着源としてGeTeと $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ の粒を溶解法にて作製し、これらを二元蒸着によつて薄膜化した。蒸着時の初期真空度が $3 \times 10^{-6}$  Torr、基板水冷にて成膜した。その上に保護層として $\text{SiO}_2$ を100 nm成膜し、光記録媒体を得た。第16図は蒸着したままの $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_8$ の光学特性を示す。波長830 nmでは反射率17.1%、透過率19.8%であり、吸収率は63.1%である。第17図はこの媒体を昇温速度20℃/minで加熱した時の反射率変化である。温度202℃において鋭く立ち上がっており、高速消去が可能であることがわかる。

## 実施例9

Sb-Se-Te系には $\text{Sb}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の三元化合物が存在する。この組成を蒸着法にて作製した。蒸着源として $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ と $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ を溶解法にて作製し、これらの二元蒸着によつて薄膜化した。蒸着時の初期真空度が $3 \times 10^{-6}$  Torr、基板水冷にて成膜した。その上に保護層として $\text{SiO}_2$ を100 nm成膜して光記録媒体を得た。第18図

$\text{In}_2\text{SbTe}_2$ の三元単相化合物組成と $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{In}_2\text{Te}_3$ の三元二相化合物組成の繰り返し特性を示す。三元単相化合物組成では10°回の繰り返しにおいて変調度の変化が無いのに対して、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{In}_2\text{Te}_3$ の二相化合物組成では10°回終了後20%程度低下している。第15図では10°, 10°, 10°回試験後の平均結晶粒径を示した。三元化合物単相組成では粒径はほぼ等しいのに比較すると、二相化合物の析出する組成では繰り返し回数が多くなるにつれて粒径が粗大化する傾向にある。これは表面エネルギーの異なる二つの化合物が生成する場合は、同一化合物同志の結晶粒界に比較すると、表面エネルギーが高くなるために表面積を減らす方向へ変化していく。従つて二相化合物の生成する組成では繰り返し特性が単相化合物に比較すると悪くなる。

## 実施例8

Sb-Ge-Te系には三つの三元化合物 $\text{GeSb}_2\text{Te}_7$ 、 $\text{GeSb}_2\text{Te}_8$ 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_8$ が存在する。この中で $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_8$ の薄膜を蒸着法にて作製した。

は成膜したままの $\text{Sb}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の光学特性を示す。波長830 nmでは反射率26.0%、透過率は17.3%で吸収率は56.7%であった。第19図はこの光記録媒体を昇温速度20℃/minで加熱した時の反射率変化である。温度140℃にて反射率は鋭く立ち上がっている。これはアモルファスが結晶への相変態に寄与する立ち上がりであり、結晶化がごく狭い温度範囲で起こることからこの三元単相化合物組成で高速消去が可能であることがわかる。

## 実施例10

Bi-Se-Te系には $\text{Bi}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の三元化合物が存在する。この組成を蒸着法にて作製した。蒸着源として $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ と $\text{SiSe}_3$ を溶解法にて作製し、これらを二元蒸着によつて薄膜化した。蒸着時の初期真空度を $3 \times 10^{-6}$  Torrとし基板水冷にて成膜した。その上に保護層として $\text{SiO}_2$ を100 nm成膜して光記録媒体を得た。第20図は成膜したままの $\text{Bi}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の光学特性を示す。波長830 nmでは反射率27.0%であり、

第 5 表

AgSbTe<sub>2</sub>(Ag<sub>25</sub>Sb<sub>25</sub>Te<sub>50</sub>原子%)

	蒸 着 法		分析値 (原子%)		
	蒸着元	蒸着原料	Ag	Sb	Te
従来法	一元	Ag <sub>25</sub> Sb <sub>25</sub> Te <sub>50</sub>	12.2	30.8	57.0
	二元	AgSb:Te 1:1	12.0	24.6	63.4
	三元	Ag:Sb:Te 1:1:2	42.5	22.5	35.0
本発明	二元	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> :Ag <sub>3</sub> Te 1:1	23.0	24.2	52.8

透過率は2.3%であつた。従つて吸収率は70.7%である。第21図はこの光記録媒体を昇温速度20℃/minで加熱した時の反射率変化である。温度118℃にて反射率は鋭く立ち上がっている。これはアモルファスから結晶への相変態に起因する立上がりであり、結晶化がごく狭い温度範囲で起こることから、この三元単相化合物組成で高速消去が可能であることがわかる。

## 実施例11

第5表は1例として三元単相化合物であるAgSbTe<sub>2</sub>を従来法および本発明のそれぞれの蒸着法で膜を作製し分析した結果を示す。作製条件は実施例2と同じである。本組成の場合も従来法では目標組成が得られないが、本発明では目標組成をほぼ満足する結果が得られた。

## 実施例12

四元化合物単相の一例としてCuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>をDCマグネトロン型スパッタリング装置により成膜した。スパッタリングターゲットはAr雰囲気中で溶解して作製した。スパッタリング条件は基板水冷、出力100W、初期真空度 $8.5 \times 10^{-5}$  Pa、Ar分圧20mTorrである。なお本合金膜は真空蒸着法によつても同様に成膜できる。第22

図にはCuInTe<sub>2</sub>に光吸収向上用のZnを添加してCuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>として半導体レーザ波長830nmにおける透過率が同一膜厚100nmで比較して18%から9%になり、吸収率が増加した例を示す。現在の半導体レーザで安定に出力できる基板上の膜面パワーは15mW程度であり、これを効率的に吸収することによつて記録速度を高めることができる。第23図はCuInTe<sub>2</sub>とCuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>を用いた光記録媒体の加熱に伴う反射率変化を示す。Znを添加することによつて室温の反射率はほぼ同一であるが、反射率変化を伴う結晶化温度はZn添加によつて200℃から420℃に上昇している。このような高い結晶化温度は室温において非晶質相の安定性が高いことを示している。

第24図はCuInTe<sub>2</sub>とCuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>を用いた光記録媒体に10mWのレーザパルスを照射した際の反射率比を示す。非晶質状態の記録層に短いパルスを照射することによつて結晶化し反射率比が増加する。CuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>ではCuInTe<sub>2</sub>よりも結晶化温度が高いために12mWという比較的強いレーザ

を照射しないと結晶化しないが、その結晶化速度はより高速となる。したがって高速消去が可能となる。従来は、弱いレーザ光で消去できるが、その速度が遅い材料が主流であつた。しかし本発明では高い結晶化温度を有し、比較的強いレーザで高速消去を可能にしたものである。第25図は第24図の結果から結晶化温度の異なる記録層について消去パルス幅を求めたものである。最も結晶化温度の高い四元単相化合物では消去パルス幅は最も短くなり最も高速消去できることがわかる。以上のような特性はCu10~15%、Zn20~30%、In8~17%、残部Teからなる四元単相化合物が主成分となる化合物組成において実現できる。第26図(a)、(b)はCuZn<sub>2</sub>InTe<sub>4</sub>を用いた光記録媒体の繰り返し特性を示す。単相化合物であるため、相分離する恐れがなく優れた繰り返し特性が得られた。

## 実施例13

Bi<sub>10</sub>Ge<sub>90</sub>Te<sub>100</sub>の成分組成を有する三元化合物膜を厚さ1.2mmの石英ガラス基板上にスパッタリ

ングにより成膜し、その上で $\text{SiO}_2$ よりなる表面保護層を形成して光学特性を測定した。 $\text{Bi-Te-Ge}$ 三元化合物の合金膜はDCマグネトロン型スパッタリング法により作製した。スパッタターゲットは $\text{Ar}$ 雰囲気中で溶解して作製した。スパッタリング条件は基板水冷、出力100W、初期真空度 $8.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 、 $\text{Ar}$ 分圧20m Torrである。成膜した $\text{Bi-Ge-Te}$ 膜を分析した結果 $\text{Bi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{1.0}$ であり、ほぼ目標組成付近の化合物が得られた。

第27～28図はこのようにして作製した化合物の光学特性を示す。第27図は保護層として $\text{SiO}_2$ 100nmを成膜した光記録媒体の分光特性で、第28図はこの媒体を350℃まで加熱、5分間保持した後冷却した光記録媒体の分光特性である。半導体レーザ波長である830nmでは熱処理によつて反射率は30%から50%へ上昇し、透過率は10%から3%へ低下している。これはアモルファスから結晶への相変遷に伴ない光学特性が大きく変化していることを示している。

$\text{Bi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{1.0}$  単相が析出する組成、二元化合物または二元および三元化合物が二相析出する組成、構成元素 $\text{Te}$ 単体が析出する組成のそれぞれについて静止状態における記録特性を試験した結果である。記録条件はレーザ出力12mWで徐々にパルス幅を長くしていった。初期状態は成膜したままの状態であモルファスと同定された。各組成についてまず結晶化によつて反射率は上昇し始め、更にパルス幅を長くすると、部分的に融点を超えて溶融し始め、記録状態となり反射率は低下する。三つの組成を比較すると $\text{Bi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{1.0}$  単相の析出する組成が消去、記録とも最も速く、化合物二相析出する組成が次に速く、構成元素 $\text{Te}$ が単独で析出する組成は最も遅くなる。したがつて、本発明の三元化合物単相領域が最も記録、消去特性が良いことがわかる。

第30図は記録消去を繰り返したときの変調度を示し、第31図は平均結晶粒径を示す。三元単相化合物組成では $10^5$ 回の繰り返しにおいて変調度の変化が無いのに対して、二元化合物の二相

加熱に伴う反射率変化を測定した結果、200℃付近において反射率は急激に上昇することが確認された。これによつて本記録媒体は高速消去が可能であることが予想される。 $\text{Bi}_{1.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{1.0}$  組成付近の融点は約650℃であり融点直下まで単相である。したがつて、記録時には単一の融点以上に加熱し急冷するとアモルファス化する。この時、単相化合物であれば融点はほぼ単一であるため、一定温度で溶けるため高速記録が可能である。更に融点直下まで三元単相化合物として加熱することができるため、消去時には結晶化温度 $T_x$ から融点直下まで加熱し、二相分離させることなくアモルファスから結晶相変遷させることができる。結晶化温度は約200℃であるから、450℃の過熱度が得られる。また二相分離しないため、長範囲拡散が必要でなくなり、したがつて高速消去が可能となる。

#### 実施例14

第29図は $\text{Bi-Ge-Te}$ 系を記録層に用いた光記録媒体において、結晶化時に三元化合物

生成組成では $10^5$ 回終了後5%程度低下している。第31図では $10^3$ 、 $10^4$ 、 $10^5$ 回試験後の平均結晶粒径を示した。三元化合物単相組成では粒径がほぼ等しいのに比べて、化合物二相の析出する組成では繰り返し回数が増加するにつれて、粒径が粗大化する傾向にある。これは表面エネルギーの異なる二つの化合物が生成する場合は、同一化合物同志の結晶粒界に比較すると、表面エネルギーが高くなるために表面積を減らす方向へ変化していく。したがつて、二相化合物の生成する組成では繰り返し特性が単相化合物に比較すると悪くなる。

#### 〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の光記録媒体を用いて記録或は消去を行うことにより、従来の光記録媒体を用いたものでは奏し得ない高速記録、高速消去を達成することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図～第6図は本発明の光記録媒体の構造を示す概略断面図。第7図は本発明の実施例による

光カードの一部分の概略断面図、第8図(a)および第8図(b)は $\text{In}_2\text{SbTe}_3$ の光学特性図、第9図は $\text{In}_2\text{SbTe}_3$ の加熱に伴う反射率変化を示す特性図、第10図は $\text{In-Te-Sb}$ 膜を有する光記録媒体について反射率比とレーザ出力との関係を示す特性図、第11図(a)および第11図(b)は $\text{In-Te-Sb}$ 膜を有する光記録媒体の記録・消去の繰返し試験結果を示す特性図、第12図は $\text{In-Te-Sb}$ 膜を有する光記録媒体の特性図、第13図は記録層材料の違いによる記録特性の差を示した特性図、第14図は記録・消去の繰返し回数と変調度の関係を示す特性図、第15図は記録・消去の繰返し回数と記録層の平均結晶粒径との関係を示す特性図、第16図は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ の光学特性図、第17図は $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ の加熱に伴う反射率変化を示す特性図、第18図は $\text{Sb}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の光学特性図、第19図は $\text{Sb}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の加熱に伴う反射率変化を示す特性図、第20図は $\text{Bi}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の光学特性図、第21図は $\text{Bi}_{40}\text{Se}_{20}\text{Te}_{40}$ の加熱に伴う反射率変化を

示す特性図、第22図は四元化合物単相の結晶状態を有する記録媒体の波長と光透過率との関係を示す特性図、第23図は四元化合物単相の結晶状態を有する記録媒体の波長と分光反射率の関係を示す特性図、第24図は $\text{CuZn}_2\text{InTe}_4$ と $\text{CuInTe}_2$ よりなる記録層を具備する記録媒体の反射率比とパルス幅の関係を示す特性図、第25図は消去パルス幅と結晶化温度との関係を示す特性図、第26図(a)および第26図(b)は $\text{CuZn}_2\text{InTe}_4$ を用いた光記録媒体の記録・消去の繰返し回数と反射率比の関係を示す特性図、第27図及び第28図は $\text{Bi}_{18}\text{Ge}_{50}\text{Te}_{32}$ の光学特性図、第29図は書き込みパルス幅による反射率比の変化を示す特性図、第30図は記録・消去の繰返し回数と変調度の関係を示す特性図、第31図は記録・消去の繰返し回数と平均結晶粒径の関係を示す特性図である。  
1…記録層、2…基板、3…表面保護層、4…熱遮蔽層、5…ガラス板、6…空間。

代理人 弁理士 小川 勝男

第1図



第2図



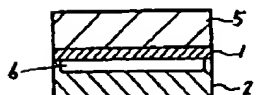
第3図



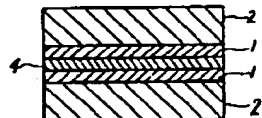
第4図



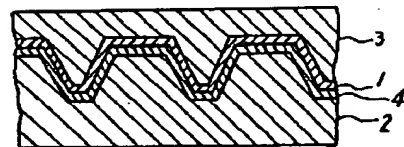
第5図



第6図



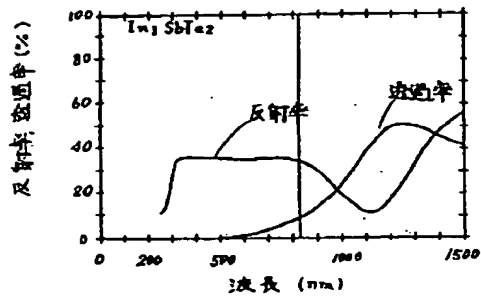
第7図



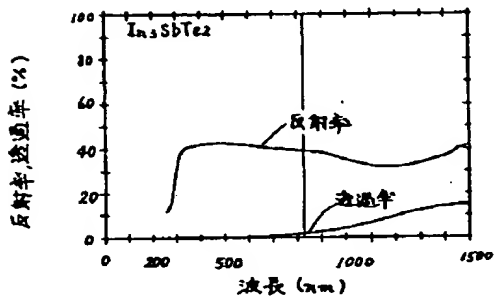
- 1…記録層
- 2…基板
- 3…表面保護層
- 4…熱遮蔽層
- 5…ガラス板
- 6…空間



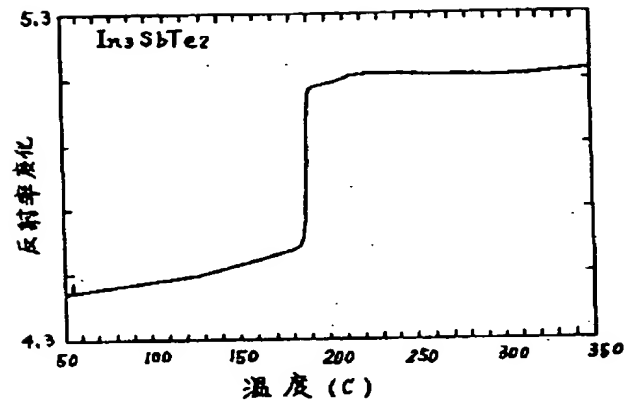
第 8 図  
(a)



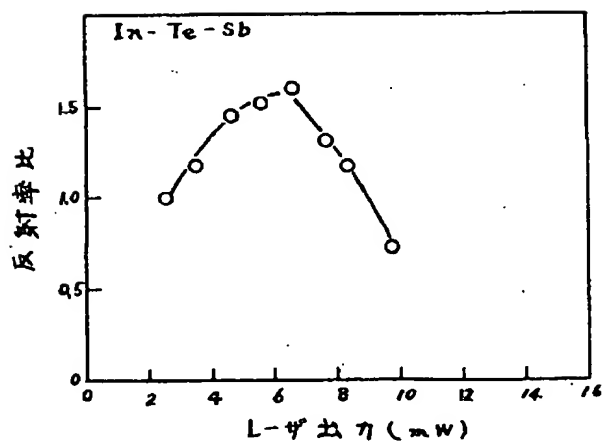
(b)



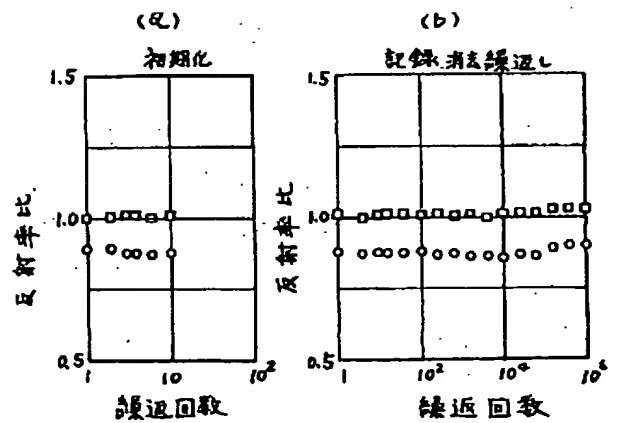
第 9 図



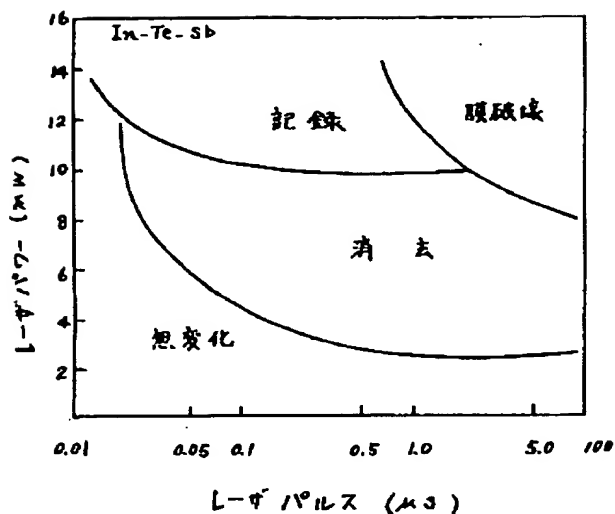
第 10 図



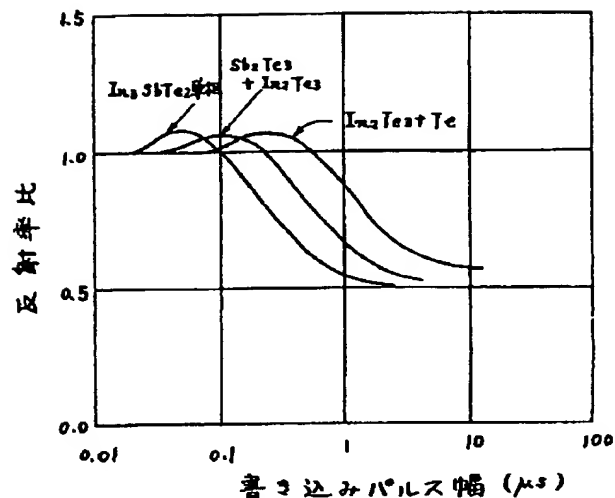
第 11 図



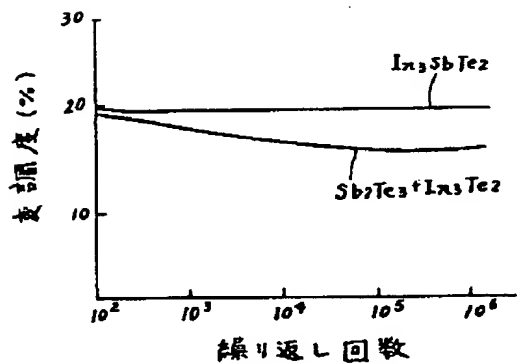
第 12 図



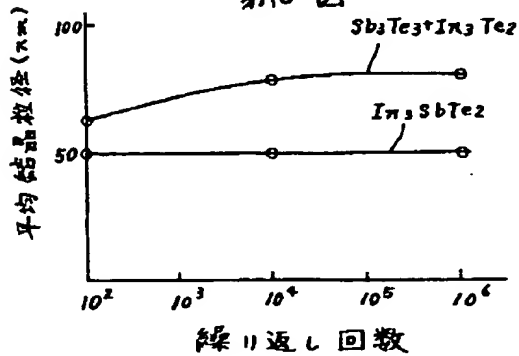
第 13 図



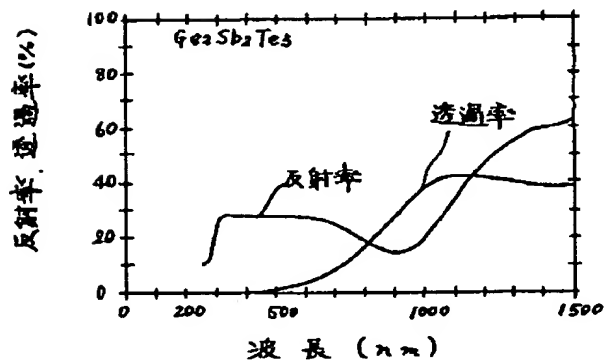
第 14 図



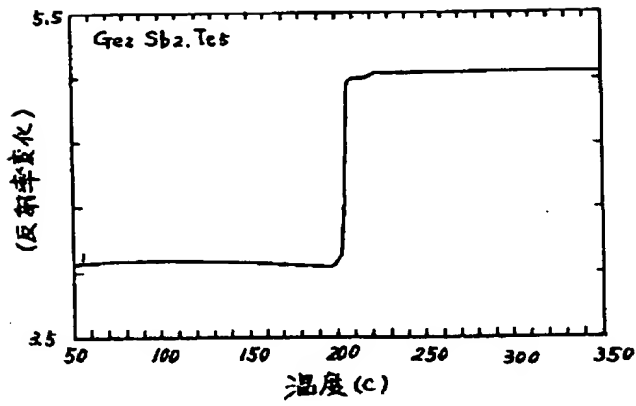
第 15 図



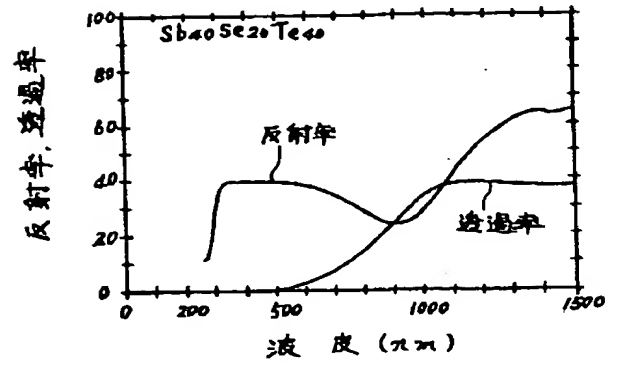
第 16 図



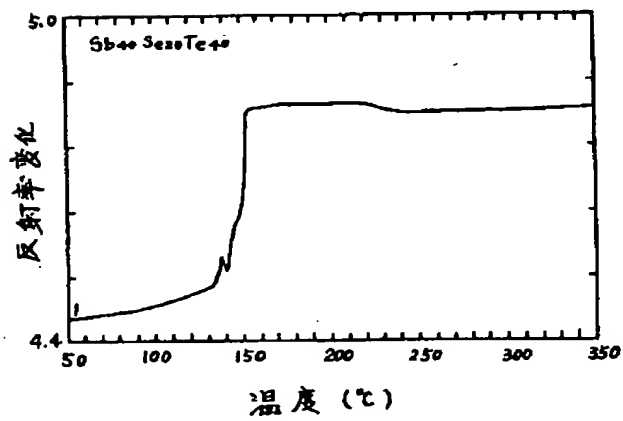
第 17 圖



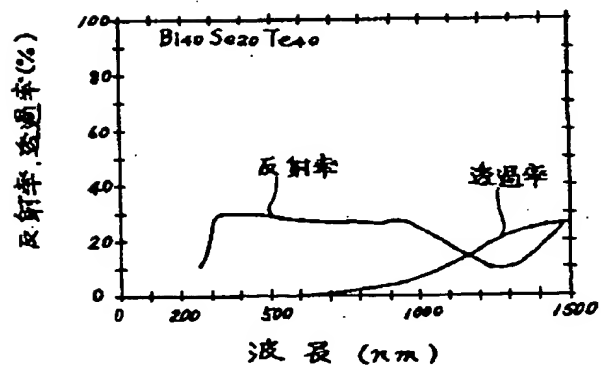
第 18 圖



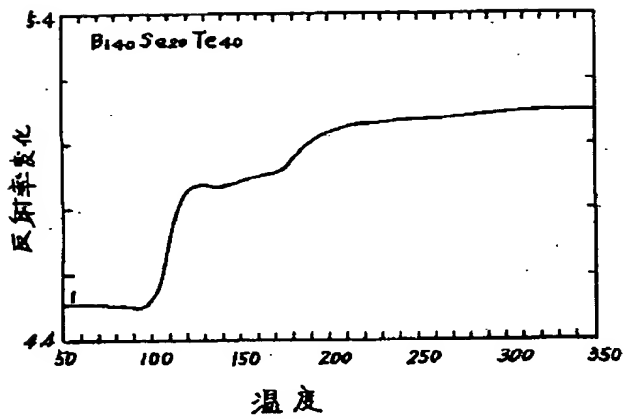
第 19 圖



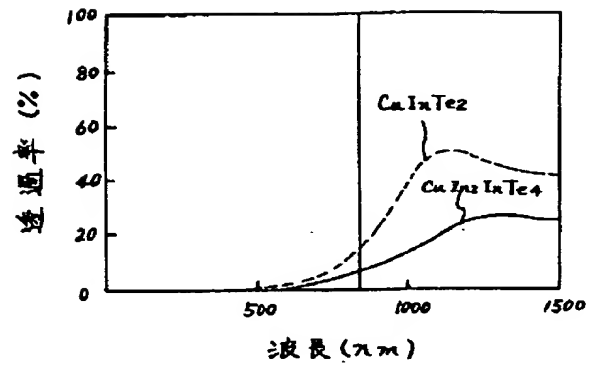
第 20 圖



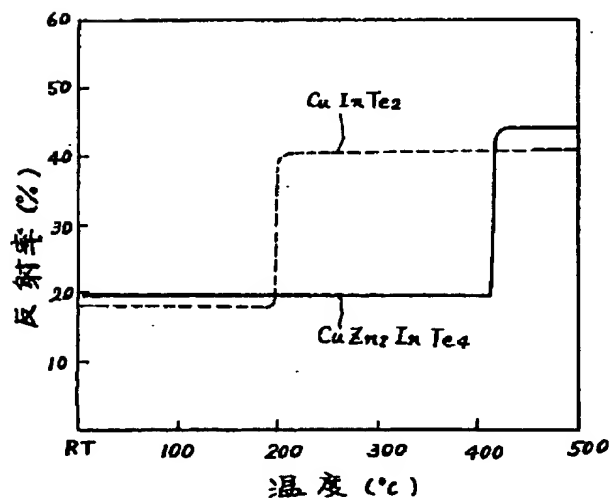
第 21 図



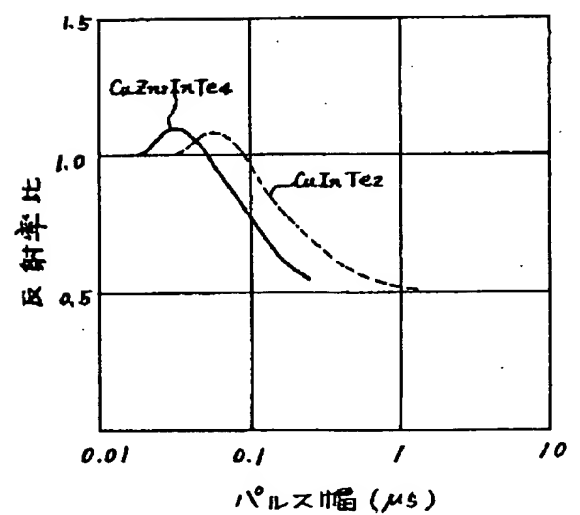
第 22 図



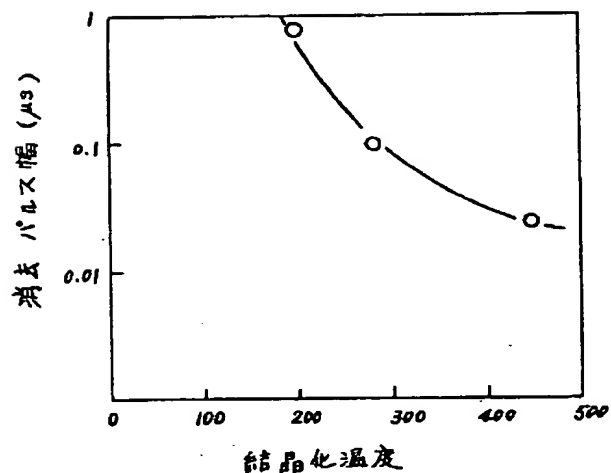
第 23 図



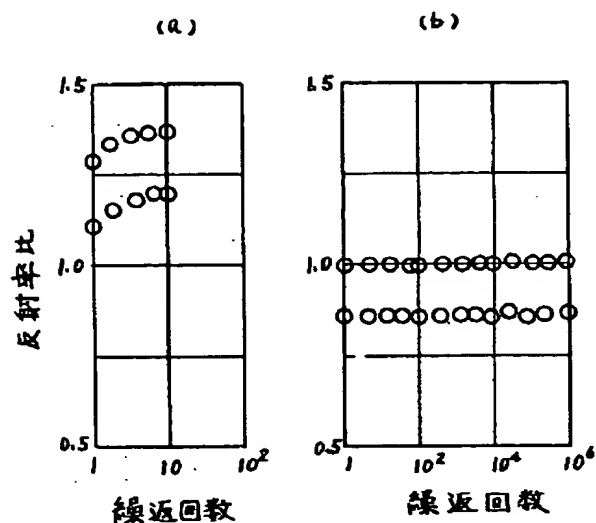
第 24 図



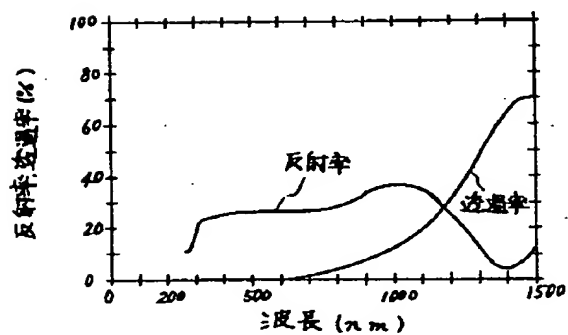
第 25 図



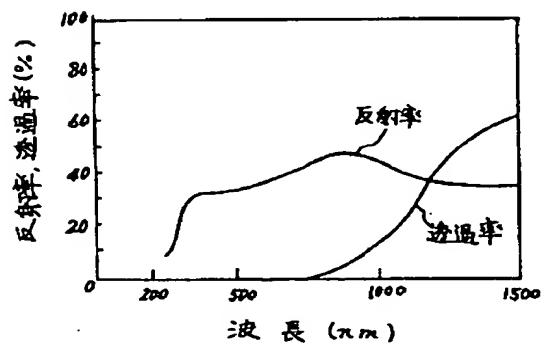
第 26 図



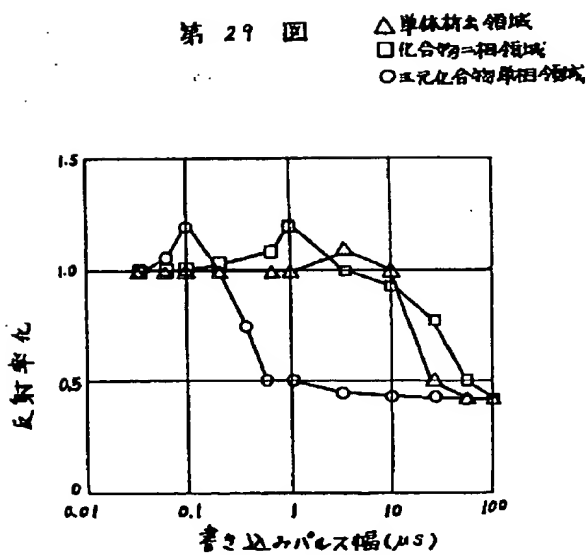
第 27 図



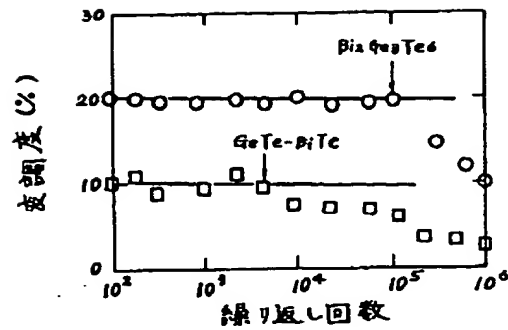
第 28 図



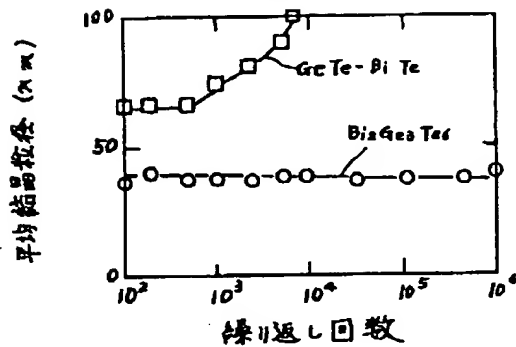
第 29 図



第 30 図



第 31 図



第1頁の続き

⑦発明者	加藤	義美	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑧発明者	生田	勲	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
⑨発明者	渡辺	隆二	茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内